

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-024628

(43)Date of publication of application : 02.02.1988

(51)Int.Cl.

H01L 21/312  
H01L 21/316  
H01L 21/90

(21)Application number : 61-168739

(71)Applicant : MITSUBISHI ELECTRIC CORP

(22)Date of filing : 16.07.1986

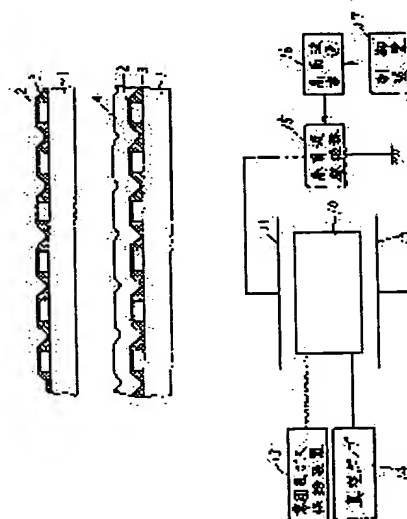
(72)Inventor : ARAI HAJIME  
OBATA MASANORI  
IKEGAMI MASAOKI  
KUROKI HIDEFUMI  
NAKAMURA MITSUYOSHI  
ARIMA JUNICHI

## (54) MANUFACTURE OF SEMICONDUCTOR DEVICE AND EQUIPMENT THEREFOR

## (57)Abstract:

PURPOSE: To make uniform heating of the whole part of a coating film possible, and reduce internal stress, by spreading a monomer in a fluid state on a wafer to form a film, and polymerizing this film by a high frequency heating.

CONSTITUTION: A wiring 2 is formed on a wafer 1, on which SOG liquid is spread by a spin-coater to form an SOG film 3. The SOG liquid is a solution wherein a silicon compound like silanol ( $\text{Si}(\text{OH})_4$ ) is dissolved in an organic solvent. In the case of heat treatment, the wafer 1 on which the thin film 3 is formed is put in a sample chamber 10, and the respective outputs from a vacuum pump 14 and an atmosphere gas supplying apparatus 13 are introduced in the sample chamber. An electrode 12 of the sample chamber 10 is grounded, and a high frequency power is applied on an opposite electrode 11 by oscillator 15. Thus, heat treatment of high frequency is performed, and, as the result, the generation of thermal strain can be prevented.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

Best Available Copy

## ⑫ 特許公報(B2)

昭63-24628

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公告 昭和63年(1988)5月21日  
C 09 D 3/727 P G X 7224-4 J  
C 08 F 255/00 M Q G 6681-4 J  
// (C 08 F 255/00  
220:10  
220:06)

発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 塗料用樹脂組成物

⑯ 特 願 昭57-58042

⑰ 公 開 昭58-176207

⑱ 出 願 昭57(1982)4月9日

⑲ 昭58(1983)10月15日

⑳ 発 明 者 森 田 俊 明 大阪府堺市浜寺元町1-66  
㉑ 発 明 者 坂 本 浩 奈良県生駒郡斑鳩町興留9-3-5  
㉒ 発 明 者 村 上 陽 一 大阪府泉南郡熊取町大久保920-110  
㉓ 出 願 人 大日本インキ化学工業 東京都板橋区坂下3丁目35番58号  
株式会社

㉔ 代 理 人 弁理士 高 橋 勝 利

審 査 官 柿 沢 紀 世 雄

㉕ 参 考 文 献 特開 昭50-95342 (JP, A) 特開 昭53-96049 (JP, A)

1

## ㉖ 特許請求の範囲

1 塩素化率が50%以下になる塩素化ポリオレフィンに対し、(a)アクリル酸エステルおよび/またはメタクリル酸エステルの40~99重量%と、(b)不飽和カルボン酸の1~10重量%と、(c)これら上記(a)および(b)と共重合可能な他のビニル系単量体の0~50重量%とを、これら前記(a)、(b)、(c)なる単量体の総量が100重量%となるようにし、かつ、前記塩素化ポリオレフィンと前記単量体混合物との固形分重量比が10:90~90:10の割合となるようにして有機溶剤の存在下に重合させて得られるグラフト共重合体と、上記有機溶剤とを必須の成分として含んで成る、塗料用樹脂組成物。

## 発明の詳細な説明

本発明は新規にして有用なる塗料用樹脂組成物に関し、その目的とする処は、塗装性を付与すべき種々の、表面処理の何ら施こされていないフィルム、シートないしは成型品などといった、いわゆる未処理のポリオレフィン系基材に対してプライマーとしての機能を持つと同時に、ワンコート方式をも採りうる、付着性および耐溶剤性の良好なる樹脂組成物を提供するにある。

従来のアルキド、アクリルおよびエポキシ樹脂

2

などで形成された塗料は、極性が小さい結晶性ポリオレフィンからなる種々の成形品に対して殆んど付着性を有しなく、そのために、こうしたポリオレフィン系基材への塗装は、プライマーとして、特にアタクチック・ポリプロピレンの無水マレイン酸変性物あるいはエチレン・プロピレン共重合体の無水マレイン酸変性物などを使用することが提案されているが、これらはいずれも、かかる基材に対する付着性は良好であるものの、トップコートとの層間付着性が悪く、しかもクリアー塗料として使用された場合には、塗膜が白濁したり、他方、顔料を含んだエナメル塗料として適用される場合には、顔料分散に著しく劣って塗料の安定性にも欠けるという問題があつた。

15 また、塩素化ポリオレフィン自体をプライマーとして用い、トップコートにアクリル樹脂などを塗布する方法も知られてはいるが、こうした方法はトップコートとの層間付着性、耐溶剤性および長期に亘る耐久付着性が低下するという欠点がある。

さらに、塩素化ポリオレフィン自体をトップコートとして用いることも知られているが、塗膜の硬度、耐溶剤性および耐候性が著しく悪くなるの

となるので、これらの使用量は単量体総量の40重量%以上とすべきであるが、ただし99重量%を越えるときは相溶性の点で問題が出易くなるので、好ましくは単量体総量の45~90重量%なる範囲が適当である。

また、当該(メタ)アクリル酸エステル(a)と共重合可能な他のビニル系単量体(c)の代表的なものとしてはスチレンまたはジブチル・フマレート、ジメチル・マレートもしくはジブチル・イタコネートなどの如き不飽和二塩基酸のジエステルなどが挙げられ、これらの単量体は所望の塗膜性能に依じて適宜用いられるが、その使用量は単量体総量の50重量%以下とすべきである。

さらに、前記不飽和カルボン酸(b)として代表的なものには無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸もしくはシトラコン酸または(メタ)アクリル酸などが使用できる。

そして、当該不飽和カルボン酸(b)の使用量としては、これらが1重量%よりも少ないときは顔料分散性が不十分となり、逆に10重量%よりも多くなるときは得られる皮膜の耐水性が低下するので、単量体総量の1~10重量%、好ましくは1~5重量%が適当である。

而して、前記塩素化ポリオレフィンに対して前記の如き単量体(混合物)を重合させるに当つては、これら塩素化ポリオレフィンと単量体(混合物)との使用比率は10:90~90:10、好ましくは15:85~60:40なる固形分重量比の範囲内とするのが適当である。

また、こうした重合により(メタ)アクリル酸エステル(a)などのビニル系単量体成分が塩素化ポリオレフィン成分にグラフト化され、その結果、良好な相溶性が付与された変性塩素化ポリオレフィンが得られるが、こうした重合の方法としては、通常、60~100℃なる重合温度で、ベンゾイルパーオキサイドまたはアゾビスイソブチロニトリルなどのラジカル発生性重合開始剤を用いて溶液重合せしめるのがよく、このさいの前記したそれぞれ塩素化ポリオレフィンと単量体(混合物)との比率が固形分重量比で10:90を越えて塩素化ポリオレフィンの量が減少するときは、ポリオレフィン系基材に対する付着性が低下するので好ましくないし、逆に90:10を越えて塩素化ポリオレフィンの量が増大するときは、得られる塗膜の耐

溶剤性が著しく低下するので好ましくない。

ここにおいて、前記の有機溶剤としては塩素化ポリオレフィンに対しての良溶剤として知られているトルエンまたはキシレンなどが挙げられるが、これらのほかに、酢酸ブチルやブタノールなども、溶解性を損なわない範囲内において、用いることができる。

かくして、本発明組成物は塩素化ポリオレフィンに対してアクリル酸エステルおよび/またはメタクリル酸エステル(a)ならびに不飽和カルボン酸(b)を必須の単量体成分とし、あるいはこれら(a)および(b)なる両単量体と共重合可能な他のビニル系単量体(c)をも全単量体総量の50重量%以下なる範囲で併用し、さらに必要に応じて、前記した如き官能基含有単量体をも全単量体総量の20重量%以下なる範囲で併用して重合させて得られる、特にポリオレフィン系基材に対する付着性にすぐれた、いわゆる変性塩素化ポリオレフィンを主成分とするものであるが、この付着性を一層強化させるために、未変性の塩素化ポリオレフィンを本発明組成物に添加させてもよい。

かくして得られる本発明の組成物は長期に亘る付着性と、トップコートとの層間付着性とかの広い意味での付着性にすぐれるほか、耐溶剤性にもすぐれた塗膜性能をもった硬化塗膜を与えるものであり、フィルムやシートなどをはじめとする各種の成形品の如き各種のポリオレフィン系素材ないしは基材に広範囲に適用でき、たとえばポリオレフィン成型品に対する塗装におけるプライマーとして用いてもよいし、また種々の構造体、構造物に対してトップコートとして用いてもよいし、さらには印刷インキ用バインダーとして利用することもできるが、とりわけポリオレフィンを素材とした各種の成型品、構造体または構造物に有用である。

かくて、本発明組成物はエチレン、プロピレン、1-ブテンもしくは3-メチル-1-ブテンなどの $\alpha$ -オレフィンの単独重合体または共重合体の成型品、構造体あるいは構造物などへの塗料として適用でき、とくに酸化チタン、タルクまたはシリカなどの充填剤が配合されたポリオレフィン成型品に対してすぐれた付着性を示すものであり、クリアー塗料として、あるいは顔料やレベリング剤などの公知慣用の添加剤成分を配合させ

た形でエナメル塗料として使用してもよいことは勿論である。

次に、本発明を実施例および比較例により具体的に説明するが、以下において部および％は特に断りのない限りは、すべて重量基準であるものとする。

#### 実施例 1

攪拌機および冷却器を備え付けた反応器に、「ハードレン14LLB」(東洋化成工業<sup>株</sup>製の塩素化ポリプロピレン；塩素化率=28%、固形分=30%)の50g、無水マレイン酸1.5gおよびトルエンの80gを入れ、器内温度を80℃にし、そこへ59.5gのメタクリル酸メチル、24gのメタクリル酸イソブチル、0.4gのベンゾイルパーオキシドおよび0.4gのアゾビスイソブチロニトリルをトルエンの35gに溶解させた溶解物を3時間に亘って滴下し、同温に12時間さらに保持させて固形分含有率(不揮発分)が40.3%なるアクリル変性塩素化ポリプロピレンを得た。

次いで、この樹脂の100部に対し、「アルベースト1109MA」(東洋アルミニウム<sup>株</sup>製品)の6.8部を配合させたのち、シンナーにより岩田カップで15秒となるように粘度調節を行なつて得られた塗料を「ノーブレンBC3B」(三菱油化<sup>株</sup>製ポリプロピレン)から製した厚さ3mmのシートにスプレー塗装し、しかるのち60℃で30分間強制乾燥せしめた。

かくして得られた塗膜はメタリック感を有し、付着性も良好で、耐溶剤(ガソリン)性も良好で、さらに6ヶ月放置後のゴバン目テスト(耐久付着性)の結果も良好であつた。これらの結果は第1表にまとめて示す。

#### 実施例 2

無水マレイン酸の代わりに、同量のイタコン酸を用い、かつ、トルエン、ベンゾイルパーオキシドおよびアゾビスイソブチロニトリルの量を30g、0.35gおよび0.3gに変更させた以外は、実施例1と同様にして不揮発分が40.5%なるアクリ

ル変性塩素化ポリプロピレンを得た。

以後も、実施例1と同様の操作を繰り返して塗料化し、次いで塗膜を得た。

この塗膜についても、切期付着性および耐久付着性ならび耐ガソリン性および耐アルコール性の性能評価試験を行なつたが、それらの結果はまとめて第1表に示す。

#### 実施例 3

メタクリル酸イソブチルの代りに同量のメタクリル酸シクロヘキシルを使用し、かつ、ベンゾイルパーオキシドおよびアゾビスイソブチロニトリルの量を0.3gおよび0.5gに変更させた以外は、実施例1と同様にして不揮発分が40.2%なるビニル変性塩素化ポリプロピレンを得た。

以後も、実施例1と同様の操作を繰り返して塗料化し、次いで塗膜を得た。

この塗膜についても、初期および耐久付着性ならびに耐ガソリンおよびアルコール性の評価試験を行なつた処は、まとめて第1表に示す。

#### 比較例 1

実施例1と同様の反応器に、「スーパークロン507」(山陽国策パルプ<sup>株</sup>製の塩素化ポリプロピレン；塩素化率=66%、固形分=40%)の37.5gおよびトルエンの97.5gを入れ、器内温度を80℃にし、メタクリル酸メチル59.5g、メタクリル酸イソブチル24g、無水マレイン1.5gおよびトルエン30gに、0.35gのベンゾイルパーオキシドおよび0.3gのアゾビスイソブチロニトリルを溶解させた溶解物を3時間に亘って滴下し、さらに同温に12時間保持させて不揮発分が40.5%なるアクリル変性塩素化ポリプロピレンを得た。

以後は、この樹脂について実施例1と同様にして塗料化を行ない、そして比較対照用の塗膜をも得た。

この塗膜についても、初期および耐久付着性ならびに耐ガソリンおよびアルコール性の評価試験を行なつた処を、まとめて第1表に示す。

第 1 表

		実 施 例			比較例 1
		1	2	3	
原料仕込 比	メタクリル酸メチル	59.5			59.5
	メタクリル酸イソブチル	24	24		24
	メタクリル酸シクロヘキシル			24	
	無水マレイン酸	1.5		1.5	1.5
	イタコン酸		1.5		
	塩素化ポリプロピレン	50			37.5
	トルエン	115			127.5
	計	250			250
「アルベースト1109MA」		17			17
塗膜性能	初期付着性	100/100			20/100
	耐久付着性	100/100			0/100
	耐ガソリン性	良 好			不良
	耐アルコール性	良 好			良好

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**